

**PURIFICATION OF POLYESTER-BASED RESIN**

Patent Number: JP10251394  
Publication date: 1998-09-22  
Inventor(s): KOURA TAKASHI;; IWAMOTO SO;; SUGIMOTO RYUICHI  
Applicant(s): MITSUI CHEM INC  
Requested Patent: ☐ JP10251394  
Application Number: JP19970054829 19970310  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08G63/90  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To purify the subject resin into an odorless safe high-purity product, by bringing the resin into contact with an acidic substance and an extractant in a supercritical state to efficiently remove not only a residual solvent and monomer but also an inorganic impurity such as a catalyst residue from the resin.

**SOLUTION:** (A) A polyester-based resin is brought into contact with (C) an extractant (e.g. methanol, carbon dioxide or water) in a supercritical state in the presence of (B) an acidic substance such as nitric acid, (pyro)phosphoric acid or an organic sulfonic acid under high pressure to remove an impurity substance (X) contained in the component A. Preferably the extraction is carried out by using 1-100 equivalent of the component B based on the inorganic impurity in the impurity substance (X). The purification is carried out, for example, by melting the component A under heating in the presence of the component B, supplying the component C and performing the extraction under high pressure.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-251394

(43)公開日 平成10年(1998) 9月22日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 G 63/90

識別記号

F I

C 0 8 G 63/90

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 3 頁)

(21)出願番号 特願平9-54829

(22)出願日 平成9年(1997) 3月10日

(71)出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 小浦 隆

大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井東圧  
化学株式会社内

(72)発明者 岩本 宗

大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井東圧  
化学株式会社内

(72)発明者 杉本 隆一

大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井東圧  
化学株式会社内

(54)【発明の名称】 ポリエステル系樹脂の精製方法

(57)【要約】

【課題】ポリエステル系樹脂中に残存する溶媒やモノマーだけでなく、触媒残渣等の無機性不純物を含めた不純物物質を効率良く除去できるポリエステル系樹脂の新しい精製方法を提供することにある。

【解決手段】ポリエステル系樹脂を抽出剤により高圧下に処理し、ポリエステル系樹脂中に含有される不純物物質を除去するにあたり、酸性物質の存在下に、ポリエステル系樹脂と超臨界流体である抽出剤とを接触させることを特徴とするポリエステル系樹脂の精製方法。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】ポリエステル系樹脂を抽出剤により高压下に処理し、ポリエステル系樹脂中に含有される不純物物質を除去するにあたり、酸性物質の存在下に、ポリエステル系樹脂と超臨界流体である抽出剤とを接触させることを特徴とするポリエステル系樹脂の精製方法。

【請求項2】請求項1記載の酸性物質の添加量が、不純物物質中に含有する無機性不純物に対し、1～100当量添加することを特徴とするポリエステル系樹脂の精製方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本願発明は、ポリエステル系樹脂の精製方法に関する、更に詳しくはポリエステル系樹脂中に含有される不純物物質を酸性物質の存在下、抽出剤により高压下に該不純物物質を抽出除去する方法に関するものである。

**【0002】**

【従来の技術】ポリエステル系樹脂の不純物物質を除去する方法として、ポリカーボネートを例にとると下記の如き技術が提案されている。

(1) ポリカーボネート樹脂粉末をメチレンクロライド／トルエンなどの混合溶媒で抽出する方法（特公昭38-16347号、同48-6620号公報等）。

(2) ポリカーボネート樹脂溶液を活性炭と接触させる方法（特公昭42-2915号公報）。

(3) ポリカーボネート樹脂溶液をアルカリ水溶液で抽出する方法（特公昭42-2915号公報）。

(4) ポリカーボネート樹脂溶融物を高真空下攪拌する方法（特公昭42-16079号公報）。

【0003】さらに、近年は新しい方法として、超臨界流体を使用する高压抽出方法が提案されている（特公昭59-46972等）。

【0004】しかしながら、前記(1)～(4)の方法では、ポリカーボネート樹脂中に残存する溶媒やモノマーの除去が十分でない上に触媒残渣等の無機性不純物の除去ができず、超臨界流体を使用する高压抽出方法を用いても、残存溶媒やモノマーの除去は(1)～(4)の方法より効率良くできるものの、いまだ無機性不純物の除去には問題があった。

**【0005】**

【発明が解決しようとする課題】本願発明は以上述べてきたように、ポリエステル系樹脂中に残存する溶媒やモノマーだけでなく、触媒残渣等の無機性不純物を含めた不純物物質を効率良く除去できるポリエステル系樹脂の新しい精製方法を提供するものである。

**【0006】**

【課題を解決するための手段】本願発明者等は、上記の課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、ポリエステル系樹脂を酸性物質とともに超臨界状態にある抽出剤と

接触させることによって、溶媒やモノマー等の揮発性物質だけでなく触媒残渣等の無機性不純物をも効率良く除去できることを見出し、本願発明に到達した。すなわち本願発明は、ポリエステル系樹脂を抽出剤により高压下に処理し、ポリエステル系樹脂中に含有される不純物物質を除去するにあたり、酸性物質の存在下に、ポリエステル系樹脂と超臨界流体である抽出剤とを接触させることを特徴とするポリエステル系樹脂の精製方法である。

**【0007】**

【発明の実施の形態】本願発明におけるポリエステル系樹脂とは、主鎖にエステル結合をもつ樹脂であればどんな樹脂でもよく、例えば、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のテレフタル酸と $\alpha$ 、 $\omega$ -ジオールの重縮合体類、同じくテレフタル酸と1、4-シクロヘキサジメタノールから製造されるポリ(1、4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート)、ポリカーボネート類、非晶ポリアリレートや液晶ポリアリレート等のポリアリレート類、ポリ(エチレン-2、6-ナフタレート)等のナフタリンジカルボン酸とアルキレングリコールの重縮合体類、ポリ( $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸)、ポリアルキレングリカルボキシレート、ポリ( $\beta$ -ヒドロキシアルカノエート)、ポリ( $\omega$ -ヒドロキシアルカノエート)をはじめとするポリヒドロキシカルボン酸類等が挙げられる。また、抽出処理時のポリエステル系樹脂の形状も粉末、ペレットあるいは溶液状等、様々な形状をとることができ、特に従来の精製法では除去が困難な溶媒、モノマーや金属触媒を重合工程で用いている系に本願発明は有効である。

【0008】次に、本願発明における抽出剤としては、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール類、無機ガス、水あるいはこれらの混合物が用いられるが、特に好ましくはメタノール、二酸化炭素、水が用いられる。

【0009】本発明で重要なのは、抽出を超臨界状態で行うことにあり、その抽出条件は、用いる抽出剤が超臨界状態であるための各臨界温度、圧力、さらに、精製されるポリエステル系樹脂の溶融温度によって異なる。

【0010】さらに、酸性物質としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ピロリン酸等の無機酸類、酢酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸類の中から一種以上が用いられ、特に硝酸、リン酸、ピロリン酸または有機スルホン酸の使用が好ましく、これらはポリエステル系樹脂中の不純物物質中の無機性不純物に対し、1～100当量、好ましくは1～10当量の範囲で用いられる。1当量以下では無機性不純物の除去が困難であり、100当量以上では酸性物質自身の除去が困難となる。ここでいう当量とは、無機性不純物中の無機原子の原子価に対する当量を指す。

【0011】本願発明の不純物物質としては、重合工程で使用する溶媒、触媒、未反応モノマーや反応副生物、

さらに押出工程で使用する安定剤、離型剤等である。

【0012】本発明における精製方法としては、ポリエステル系樹脂に酸性物質と抽出剤とを高圧下に接触することで達成できる。例えば、酸性物質の存在下にポリエステル系樹脂を加熱溶解させた後、抽出剤を供給して高圧下に抽出処理を行う方法、また、ポリエステル系樹脂と酸性物質を抽出剤に溶解させた後、高温高圧下に抽出処理を行う方法等が挙げられる。

【0013】

【実施例】以下、実施例および比較例によって本願発明をさらに具体的に説明するが、本願発明はこれらによって何ら制限されるものではない。

【0014】実施例1

抽出器内に揮発性物質を500ppm、無機性不純物を酸化物として350ppm含むペレット状のポリ(2-ヒドロキシプロピオン酸)20gと硝酸3000ppmを充填し、加熱溶解させたのち、抽出剤として二酸化炭素を供給し、抽出器内の圧力を徐々に上げていった。最終的に抽出器内の圧力250kg/cm<sup>2</sup>-G、温度200℃で1時間保持した後、二酸化炭素の供給を停止した。抽出器内の圧力が大気圧になったあと、ポリ(2-

ヒドロキシプロピオン酸)を取り出し、分析した結果を表1に示した。

【0015】なお、残存揮発性物質分析にはガスクロマトグラフィー、金属成分分析には蛍光X線をそれぞれ使用した。

【0016】実施例2～3、比較例1～4

使用するポリ(2-ヒドロキシプロピオン酸)の揮発性物質と無機性不純物の含有量、該ポリ(2-ヒドロキシプロピオン酸)を精製する抽出条件を表1に示したように変化させたほかは、実施例1と全く同様にしてポリ(2-ヒドロキシプロピオン酸)を精製し、得られた樹脂の分析結果を同様に表1に示した。

【0017】また、同じ方法でポリ(2-ヒドロキシプロピオン酸)をポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレートに変えて行ったところ、ともに実施例の方法のみにおいて無機性不純物が0ppm、揮発性物質が10ppm前後という(2-ヒドロキシプロピオン酸)と同様の結果を得た。

【0018】

【表1】

項 目		実施例			比 較 例			
		1	2	3	1	2	3	4
精製前	揮発性物質(ppm)	500	1000	1500	1000	1000	1000	1000
	無機性不純物(ppm)	350	350	350	350	350	350	350
精製条件	硝酸添加量(ppm)	3000	3000	3000	3000	—	200	40000
	抽出圧力(kg/cm <sup>2</sup> -G)	250	250	250	1	250	250	250
	抽出温度(℃)	200	200	200	200	200	200	200
精製後	揮発性物質(ppm)	13	19	24	857	116	83	1361
	無機性不純物(ppm)	0	0	0	21	344	225	9

【0019】

【発明の効果】以上説明したように本願発明は、ポリエステル系樹脂中の残存溶媒やモノマーだけでなく、触媒残渣等の無機性不純物を含めた不純物物質を効率良く除去できる方法であり、本願発明を実施することにより、

成形加工時に出るガス量や金型汚染が極めて少なく、食品用途においても、残存不純物物質による臭気や人体への悪影響も全くない、極めて純度の高い樹脂を提供でき、工業上の価値が非常に高い。